



PCT

特許協力条約に基づいて公開された国際出願

<p>(51) 国際特許分類6 H01M 2/16, 2/18, 10/24</p>	<p>A1</p>	<p>(11) 国際公開番号 WO99/25038</p> <p>(43) 国際公開日 1999年5月20日(20.05.99)</p>
<p>(21) 国際出願番号 PCT/JP98/04443</p> <p>(22) 国際出願日 1998年10月1日(01.10.98)</p> <p>(30) 優先権データ 特願平9/309006 1997年11月11日(11.11.97) JP 特願平10/52547 1998年3月4日(04.03.98) JP</p> <p>(71) 出願人 (米国を除くすべての指定国について) 日本硝子繊維株式会社 (NIPPON GLASS FIBER CO., LTD.)[JP/JP] 〒514-0817 三重県津市高茶屋小森町4902番地 Mie, (JP)</p> <p>(72) 発明者 ; および (75) 発明者 / 出願人 (米国についてのみ) 奥井良幸(OKUI, Yoshiyuki)[JP/JP] 二木弘之(NIKI, Hiroyuki)[JP/JP] 猪野寿一(INO, Jyuichi)[JP/JP] 山岸隆司(YAMAGISHI, Takashi)[JP/JP] 〒514-0817 三重県津市高茶屋小森町4902番地 日本硝子繊維株式会社内 Mie, (JP)</p>		<p>(74) 代理人 弁理士 萩野 平, 外(HAGINO, Taira et al.) 〒107-6028 東京都港区赤坂一丁目12番32号 アーク森ビル28階 栄光特許事務所 Tokyo, (JP)</p> <p>(81) 指定国 KR, US, 欧州特許 (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE).</p> <p>添付公開書類 国際調査報告書 補正書</p>
<p>(54) Title: SEPARATOR FOR ALKALI SECONDARY CELL, METHOD OF PRODUCING THE SAME, AND ALKALI SECONDARY CELL USING THE SAME</p> <p>(54) 発明の名称 アルカリ2次電池セパレータ、その製造方法およびそれを用いたアルカリ2次電池</p> <p>(57) Abstract A cell separator having a porous layer on the surface of each fiber constituting a nonwoven fabric, the porous layer having a high affinity with the electrolyte. A dispersion liquid of a concentration of 1 to 100 g/L is prepared whose solute includes particles of titanium oxide or zirconium oxide having a grain size of 1 to 50 nm, and secondary aggregates of the particles at least 70 % of which has a grain size of 10 to 800 nm, and whose solvent is water, an organic solvent, or a compatible solution of water and an organic solvent. A nonwoven fabric is immersed in the dispersion solution and dried to form porous layers on the surfaces of the fibers. The cell separator permeates gases generated at the electrodes at the time of overcharging holds the electrolyte well, and makes it possible to provide an alkali secondary cell of a long life.</p> <div data-bbox="974 1281 1412 1837"> </div>		

(57)要約

不織布を構成する繊維の表面に電解液との親和性の高い多孔質層を形成させた電池セパレータであり、1～50nm径の酸化チタンもしくは酸化ジルコニウムの微粒子と、その70%以上が10～800nm径である前記微粒子の2次凝集粒子とを溶質とし、水、有機溶剤もしくは水と有機溶剤との相溶液を溶媒とする濃度1～100g/Lの分散液を製造し、不織布をこの分散液に浸漬し、乾燥することにより、繊維表面に多孔質層が形成される。この電池セパレータは、過充電時に電極で発生するガスの透過性が高くかつ電解液の保持性も高く、長寿命化させたアルカリ2次電池を提供することができる。

PCTに基づいて公開される国際出願のパンフレット第一頁に掲載されたPCT加盟国を同定するために使用されるコード(参考情報)

AE	アラブ首長国連邦	ES	スペイン	LI	リヒテンシュタイン	SG	シンガポール
AL	アルバニア	FI	フィンランド	LK	スリ・ランカ	SI	スロヴェニア
AM	アルメニア	FR	フランス	LR	リベリア	SK	スロヴァキア
AT	オーストリア	GA	ガボン	LS	レソト	SL	シエラ・レオネ
AU	オーストラリア	GB	英国	LT	リトアニア	SN	セネガル
AZ	アゼルバイジャン	GD	グレナダ	LU	ルクセンブルグ	SZ	スワジランド
BA	ボスニア・ヘルツェゴビナ	GE	グルジア	LV	ラトヴィア	TD	チャード
BB	バルバドス	GH	ガーナ	MC	モナコ	TG	トーゴ
BE	ベルギー	GM	ガンビア	MD	モルドヴァ	TJ	タジキスタン
BF	ブルキナ・ファソ	GN	ギニア	MG	マダガスカル	TM	トルクメニスタン
BG	ブルガリア	GW	ギニア・ビサウ	MK	マケドニア旧ユーゴスラヴィア共和国	TR	トルコ
BJ	ベナン	GR	ギリシャ			TT	トリニダード・トバゴ
BR	ブラジル	HR	クロアチア	ML	マリ	UA	ウクライナ
BY	ベラルーシ	HU	ハンガリー	MN	モンゴル	UG	ウガンダ
CA	カナダ	ID	インドネシア	MR	モーリタニア	US	米国
CF	中央アフリカ	IE	アイルランド	MW	マラウイ	UZ	ウズベキスタン
CG	コンゴ	IL	イスラエル	MX	メキシコ	VN	ヴェトナム
CH	スイス	IN	インド	NE	ニジェール	YU	ユーゴスラビア
CI	コートジボアール	IS	アイスランド	NL	オランダ	ZA	南アフリカ共和国
CM	カメルーン	IT	イタリア	NO	ノルウェー	ZW	ジンバブエ
CN	中国	JP	日本	NZ	ニュージーランド		
CU	キューバ	KE	ケニア	PL	ポーランド		
CY	キプロス	KG	キルギスタン	PT	ポルトガル		
CZ	チェコ	KP	北朝鮮	RO	ルーマニア		
DE	ドイツ	KR	韓国	RU	ロシア		
DK	デンマーク	KZ	カザフスタン	SD	スーダン		
EE	エストニア	LC	セントルシア	SE	スウェーデン		

## 明 細 書

アルカリ 2 次電池セパレータ、その製造方法およびそれを用いたアルカリ 2 次電池

5

## 技術分野

本発明は、電解液の保液性に優れたアルカリ 2 次電池セパレータおよびその製造方法に関するものである。

## 10 背景技術

従来のアルカリ 2 次電池セパレータ（以下、単に電池セパレータと称する）には、ポリアミド繊維の不織布が主に使用されていた。この不織布は、電解液の保液性において優れているが、高温下ではその一部が分解して、電池の自己放電特性を悪化させる問題があった。そこで、近年では、ポリオレフィン系繊維の不織布が、主に用いられるようになってきた。

15

このポリオレフィン系繊維の不織布（以下、ポリオレフィン不織布と称する）は、耐電解液性に優れており電池の長寿命化には最適であるが、表面が疎水性であるため電解液との親和性が小さい。電解液との親和性すなわち電解液保持性は、電池セパレータの性能を左右する重要な性質である。そこで、ポリオレフィン不織布は、その表面に親水化処理、例えば界面活性剤の付与、コロナ放電もしくはプラズマ放電、親水基のグラフト重合化、化学処理（スルホン化等）などを施される。

20

しかし、ポリオレフィン不織布の表面に界面活性剤を付着させた場合、界面活性剤が電解液中に溶出し、電池性能が低下する。さらには、界面活性剤の溶出した部分が疎水性に戻ってしまうため、電池セパレータの電解液保持性が極端に低下するなどの問題点があった。また、コロナ放電、プラズマ放電あるいはグラフ

25

ト重合化を施した場合は、高温下に放置されると親水性が著しく低下する点、耐久性がない点などが問題であった。濃硫酸を用いたスルホン化などの化学処理を施した場合は、その電解液保持性はかなり改善されるが、極端な繊維の強度劣化が起こる点、処理が煩雑なため電池セパレータが高価になる点などの問題点があった。

また、充放電の際に、電極板は、膨張収縮することが知られている。電池セパレータは、電極板の間に存在するので、電極板が膨張すると圧縮され、反対に収縮すると引き離される。すなわち、電池の充放電により、電池セパレータは外力を受けることになる。外力を受ける度に、電池セパレータは、保持する電解液を正極板に徐々に吸い取られる。充放電が繰返され、電池セパレータが十分な電解液を保持できなくなった場合、電池は充放電ができなくなり寿命となる。電解液保持性が低い電池セパレータは、この電解液の枯渇が容易に発生するので、これを使用した電池の寿命は短い。

近年、電池の長寿命化および大容量化の要求はますます高くなってきており、電池セパレータは、電解液保持性が高くかつより薄いものが望まれてきている。しかし、従来の電池セパレータでは、これらの要件を充たすことが難しかった。

これらの問題を解決するために、特開平 2-213047 号公報には、粒子径が 500 Å 以下の非晶質である酸化チタンもしくは水和酸化チタンを、有機結合剤等を用いて、0.1~10 重量%付着させた電池セパレータが記載されている。

しかし、特開平 2-213047 号の電池セパレータは、ポリビニルアルコール等の有機結合剤を使用するため、以下のような問題を有していた。すなわち、有機結合剤が電解液中に溶出し充放電を起こり難くさせ、さらに酸化チタン表面に有機結合剤が付着し電池セパレータの親水性を低下させる。

また、特開平 8-64193 号公報には、ポリオレフィン不織布に自己結合性を有するコロイド状無機酸化物粒子を含む無機酸化物ゾルを付着させた電池セパレータが記載されている。これは、ゴムロールや減圧処理で強制的に不織布にゲ

ルを浸透させ、あるいは界面活性剤を添加し化学的に不織布表面にゲルを結合させ、熱風乾燥させるものである。この電池セパレータの表面にはコロイド粒子による緻密な膜が形成されるだけであり、電池セパレータの電解液保持性が十分ではなかった。また、電池セパレータの表面にコロイド粒子を定着させるために界面活性剤の使用が提案されているが、前述のように電池性能への悪影響が問題となるので、この使用は好ましくない。

さらに、特開平 9-59403 号公報には、光触媒である酸化チタンをポリオレフィン系繊維の表面に付着させ紫外線を照射して、その表面を親水化させる方法が記載されている。しかし、電解液の保液性能としては前述の化学処理によるスルホン化と同程度であり、必ずしも十分とはいえなかった。

この発明は、このような従来技術に存在する問題に着目してなされたものである。その目的とするところは、電解液保持性が高く、電池を長寿命化させる電池セパレータを提供することにある。さらには、過充電時に電極で発生するガスの透過性（以下、ガス透過性と称する）が高い電池セパレータを提供することにある。

#### 発明の開示

上記の目的を達成するために、本発明の電池セパレータは不織布を構成する繊維の表面が電解液を保持する多孔質層を具えるものである（第 1 態様）。

20 本発明の第 2 態様は、第 1 態様において、その比表面積が、 $1 \sim 500 \text{ m}^2/\text{g}$  である電池セパレータである。

本発明の第 3 態様は、第 1 態様または第 2 態様において、多孔質層が酸化チタン、酸化ジルコニウムもしくはこれらの混合の微粒子からなる電池セパレータである。

25 本発明の第 4 態様は、第 3 態様において、酸化チタンもしくは酸化ジルコニウムの微粒子の径が  $1 \sim 50 \text{ nm}$  であって、

多孔質層の厚さが50nm以上で不織布を構成する繊維の径の1/4以下である電池セパレータである。

本発明の第5態様は、第1態様～第4態様のいずれかにおいて、多孔質層の重量率が4～50重量%である電池セパレータである。

- 5 本発明の第6態様は、第1態様～第5態様のいずれかにおいて、繊維がポリアミド繊維またはポリオレフィン系繊維である電池セパレータである。

本発明の第7態様は、第1態様～第6態様のいずれかにおいて、繊維の平均径が1～20μmである電池セパレータである。

- 10 本発明の第8態様は、第1態様～第7態様のいずれかにおいて、繊維の表面が親水性基を有する電池セパレータである。

本発明の第9態様は、1～50nm径の酸化チタンもしくは酸化ジルコニウムの微粒子と、その70%以上が10～800nm径である前記微粒子の2次凝集粒子とを溶質とし、水、有機溶剤もしくは水と有機溶剤との相溶液を溶媒とする濃度1～100g/Lの分散液を製造し、

- 15 不織布を構成する繊維の表面にこの分散液を付着させ乾燥させることにより多孔質層を形成させることからなる電池セパレータの製造方法である。

本発明の第10態様は、第9態様において、多孔質層が酸化チタンを含む電池セパレータに波長が400nm以下である紫外線を照射する電池セパレータの製造方法である。

- 20 本発明の第11態様は、第1態様～第8態様のいずれかに記載の電池セパレータを用いたアルカリ2次電池である。

#### 図面の簡単な説明

- 25 図1(a)は実施例1の電池セパレータの走査型電子顕微鏡写真の簡略図、また図1(b)はA-A鎖線にしたがう繊維の拡大断面図である。

図2はA-A鎖線付近における繊維の長さ方向の拡大断面図である。

図 3 は繊維の表面から多孔質層が剥離した状態の簡略図である。

図 4 (a) は比較例 2 の電池セパレータの走査型電子顕微鏡写真の簡略図、また図 4 (b) は B-B 鎖線にしたがう繊維の拡大断面図である。

図 5 は B-B 鎖線付近における繊維の長さ方向の拡大断面図である。

5 図 6 は実施例 10 および比較例 4 の簡易密閉型電池の断面簡略図である。

10 図中、1 は芯鞘複合繊維、2 は芯部ポリマー、3 は鞘部ポリマー、10 は多孔質層、11 は酸化チタンの 2 次凝集粒子、20 は繊維、31 は Ni 板、32 は正極、33 は電池セパレータ、34 は負極、35 はテフロンパッキン、38 は上部 SUS 容器、39 は下部 SUS 容器、40 はボルト、41 はワッシャ、42 は正極端子、及び 43 は負極端子を示す。

発明を実施するための最良の形態

以下、この発明の実施形態について詳細に説明する。

15 本発明は、不織布を構成する繊維の表面に、電解液との親和性の高い多孔質層を形成させるものである。本発明の発明者らは、電池セパレータの電解液保持性とガス透過性とを高めるために鋭意研究した結果、電池セパレータを構成する繊維（以下、単に繊維と称する）の表面に電解液を引き付けておく必要があるとの認識に至った。そこで、その繊維の表面に、電解液との親和性の高い多孔質層（以下、単に多孔質層と称する）を形成させ、その多孔質層の表面および内部に  
20 電解液を保持させる電池セパレータを発明した。なお、繊維の表面を走査型電子顕微鏡で観察することにより、多孔質層の存在を容易に確認できる。

本発明は、特開平 8-64193 号の発明と、繊維の表面に電解液と親和性の高い物質（以下、親水性物質と称する）を付着させる点において共通するが、多孔質層を形成させる点で異なる。また、特開平 2-213047 号とは考え方に  
25 おいて基本的に異なる。

特開平 2-213047 号の発明は、特定の粒子径、比表面積、結晶形態を持

つ酸化チタンを有機結合剤等を用いて電池セパレータに保持させ、その電解液保持性および電池性能を向上させようというものである。すなわち、繊維の表面もしくは繊維の間の空孔に、有機結合剤を用いて酸化チタン粒子を化学的に結合させるものである。

- 5      これに対し本発明は、有機結合剤等を使用せず親水性物質である酸化チタンもしくは酸化ジルコニウムの微粒子を用いて、繊維の表面に多孔質層を形成させる点で異なる。この多孔質層は、繊維の表面の大部分を覆う様に存在するので、その凝集力（微粒子間に働く力）により繊維の表面に定着できる。すなわち、本発明は、有機結合剤もしくは界面活性剤を本質的に必要としないので、電池の充放
- 10   電を阻害せず、電池性能を低下させない。さらには、上述の化学的に結合させた場合に比べて親水性物質の定着が強固であり、外力による脱落が起こり難いという利点もある。また、多孔質層は、その内部に空隙を有しそこに電解液を取り込めるので、電池セパレータの電解液保持性およびガス透過性を高めることができる。
- 15   特開平 8-64193 号の発明は、自己結合性を有するコロイド状無機酸化物粒子を含む無機酸化物ゾルを繊維の表面に付着させ、熱風乾燥することにより無機酸化物粒子もしくは水和物粒子を繊維上に析出定着させるものである。この発明は、繊維表面に微粒子を極めて緻密に定着させ、メッキのような被膜を形成させ、電池セパレータに親水性を付与するものである。
- 20   これに対し、本発明は、上述のように繊維の表面に多孔質層を形成させる点で特開平 8-64193 号の発明と異なる。繊維の表面全体に親水性物質を付着させても、その親水性物質が多孔質層を形成しなければ、電池セパレータの電解液保持性は十分でない。すなわち、特開平 8-64193 号の発明は、電解液保持性が不十分であった。
- 25   本発明の電池セパレータは、その比表面積が  $1 \sim 500 \text{ m}^2/\text{g}$  であることが好ましく、 $1 \sim 100 \text{ m}^2/\text{g}$  であることがさらに好適である。この比表面積が  $1 \text{ m}^2/\text{g}$



- より小さい場合は、電池セパレータと電解液との接触面積が小さ過ぎ、電池セパレータの電解液保持性が低くなる。さらに、この場合は、電解液が電極板に吸収され易くなり、電池の寿命が短くなる点も問題である。反対に、この比表面積が  $500 \text{ m}^2/\text{g}$  より大きい場合、繊維の径が小さく繊維間の空孔も小さくなるので、
- 5 電池の過充電時に正極で発生する酸素ガスのガス透過性が悪くなる。したがって、この場合は、負極での還元反応が起こり難くなり、電池の充放電性能が低くなる。

- 本発明の多孔質層を形成する材料は、その使用目的から親水性および耐アルカリ性を要求されるが、それ以外は特に限定されるものではない。この材料として例えば、無機酸化物、親水性ポリマーもしくはイオン交換樹脂の微粒子が挙げら
- 10 れる。中でも酸化チタンおよび酸化ジルコニウムの微粒子は、親水性、耐アルカリ性に優れ、凝集し易く、入手し易いので好ましい。酸化チタンと酸化ジルコニウムとの微粒子は、それぞれ単独であるいは混合で使用されてもよい。

- 上記微粒子を用いる場合、その径は、特に限定されるものではないが、好ましくは  $1 \sim 50 \text{ nm}$  である。この微粒子の径が  $1 \text{ nm}$  より小さい場合は、粒子製造に
- 15 おいてコストが高くなり、実用的でない。反対に、微粒子の径が  $50 \text{ nm}$  より大きい場合は、多孔質層の表面積が小さくなり電池セパレータの電解液保持性が低くなるので好ましくない。また、この場合は、微粒子が繊維の表面から剥離し易くなる。

- 多孔質層の厚さは、 $50 \text{ nm}$  以上であり、かつ繊維の径に比して  $1/4$  以下、
- 20 さらには  $1/6$  以下であることが好ましい。多孔質層の厚さは、以下の方法で測定できる。すなわち、電池セパレータを圧縮することにより、多孔質層を強制的に一部剥離させ、その剥離部分を走査型電子顕微鏡で観察する。多孔質層が繊維から剥離した状態を、図3に示す。多孔質層の厚さが  $50 \text{ nm}$  より小さい場合、その内部に取り込める電解液の量が少なくなり、電池セパレータの電解液保持性
- 25 が不十分となり易い。また、この厚さが繊維径の  $1/4$  より厚い場合、繊維に屈曲などの外力が加わった際に、微粒子の脱落もしくは剥離が起こり易くなる。

多孔質層を形成する微粒子は、粒度分布の幅が小さいこと、すなわち粒子径が均一であることが好ましい。粒子径が不均一の場合は、繊維の表面に微粒子が均一に付着せず、多孔質層が形成され難くなる。また、微粒子の脱落が多くなり、電池セパレータの電解液保持性が悪くなる。さらに、微粒子は、繊維表面に均一に付着することが好ましい。その凝集力が強くなり、繊維表面からより剥離し難くなるからである。

また、多孔質層の空隙の大きさは、電池セパレータから電解液が吸収されることについて、重要な意味を持つことが確認された。ここで、多孔質層の空隙とは微粒子同士の隙間をいう。すなわち、多孔質層の空隙の大きさが、電極を構成する活物質の間の空隙に比べて同等もしくは小さいと、電解液が電極に吸収され難くなる。

本発明の繊維の表面に形成される多孔質層の重量率は、特に限定されるものではないが、電池セパレータの全重量に対して4～50重量%であることが好ましい。この重量率が4重量%より小さい場合は、多孔質層の閉める割合が小さくなり、電池セパレータの電解液保持性が不十分となる。反対に、50重量%より大きい場合は、電池セパレータの骨格を成す繊維の量が少ないので、そのクッション性が足りなくなる。クッション性が不足すると、電池セパレータと電極板との密着力が小さくなり、その間に隙間ができ易くなる。そして、電極板による電解液の吸収が起こり易くなり、電池の寿命が短くなる。

本発明の繊維の種類は、特に限定されないが、アルカリ性電解液を使用する場合は、耐アルカリ性に優れるナイロンもしくはポリオレフィン系の繊維が好ましい。特に、耐酸化性に優れるポリプロピレンもしくはポリエチレンが好適である。

本発明の繊維の径は、特に限定されるものではないが、その値が1～20  $\mu\text{m}$ であることが好ましい。繊維の径が1  $\mu\text{m}$ より細い場合は、電池セパレータの空隙が小さくなり過ぎ、ガス透過性が悪くなる。反対に、20  $\mu\text{m}$ より太い場合は、電池セパレータの比表面積が小さくなり、電池セパレータの電解液保持性が不十

分となる。

電池セパレータのガス透過性は、フラジール法（J I S L 1 0 9 6）に従い測定した値で3～1 0 0 ml/(cm<sup>2</sup>・s)が好ましく、5～4 0 ml/(cm<sup>2</sup>・s)がより好ましい。

- 5 本発明の繊維の表面は、上述のように、その大部分を親水性物質である微粒子で覆われる。したがって、この発明の多孔質層が繊維の表面に形成されれば、電池セパレータの電解液保持性は十分である。しかし、電解液保持性をさらに高める必要がある場合には、繊維の表面を親水化処理することが好ましい。多孔質層を形成させる前に繊維表面を親水化処理した電池セパレータは、多孔質層が繊維
- 10 表面から剥離しても親水化された繊維の表面が現れることになり、電解液保持性が低下しない。すなわち、多孔質層が剥離した後も電解液保持性を高く維持できる。この親水化処理には、公知の方法が利用できる。多孔質層を形成させる前に繊維表面をスルホン化処理する、あるいは酸化チタンを付着させ紫外線照射するなどである。さらに、繊維表面を親水化処理した場合、外力による多孔質層の脱
- 15 落が起こり難くなることが確認されている。

- 本発明の繊維の表面に多孔質層を形成させる方法は、特に限定されるものではないが、以下の方法が好ましい。まず、親水性物質である1～5 0 nm径の微粒子の2次凝集粒子を、水、有機溶剤もしくはこれらの相溶液に混入し、2次凝集粒子の粗分散液を製造する。ここで、2次凝集粒子は溶媒に混入される前に粗粉
- 20 砕されてもよいし、混入後に攪拌器により粗粉碎されてもよい。その後、マイクロビーズミルなどの湿式粉碎機を用いて、その7 0 %以上が1 0～8 0 0 nmになるように微粉碎する。また、その7 0 %以上が1 0～5 0 0 nmであることが好適であり、さらには6 0 %以上が1 0～2 0 0 nmであることが望ましい。ここで、上記親水性物質の種類は、特に限定されないが、酸化チタンもしくは酸化ジルコニウムが好ましい。
- 25

また、ポリオレフィン系繊維からなる電池セパレータは疎水性であるので、こ

の場合の分散液の溶媒は、有機溶剤もしくは水と有機溶剤との相溶液であることが好ましい。この相溶液における水の割合は、有機溶剤の種類により異なるため限定されるものではないが、アルコール系では0～80重量%が好ましい。有機溶剤としては、エタノール、2-プロパノール等が好適である。水の割合があまり高くなると、親水性物質を繊維の表面に定着させるために、界面活性剤もしくは有機結合剤が必要になり好ましくない。対して、ポリアミド繊維を使用する場合は、溶媒は有機溶剤もしくは水と有機溶剤との相溶液であることが好ましいが、水だけでもよい。

そして、この分散液を繊維の表面に塗布する。塗布方法は、特に限定されるものではなく、吹き付け法もしくはディッピング法が利用できる。ただし、多孔質層の均一性、塗布工程の環境などの点から、ディッピング法の方が好ましい。この分散液の粒子濃度は、1～100g/Lが好ましく、1～60g/Lがさらに好ましい。この濃度が1g/Lより低い場合は、1回の塗布で繊維の表面に形成される多孔質層が薄くなり過ぎるので、塗布を何度も繰り返さなければならない。反対に、100g/Lより高い場合は、多孔質層の部分的な濃淡が著しくなり多孔質層が均一に形成され難くなる。また、この場合は、親水性物質が電池セパレータの目を詰めてしまうこともあり、好ましくない。

さらに、分散液を付着させた電池セパレータを加熱乾燥させて、溶媒を除去し、繊維の表面に親水性物質を集合させ、多孔質層を形成させる。

以上のようにして形成された多孔質層は、繊維表面に定着し、超音波洗浄を施しても殆ど剥離しない。このように多孔質層が結合剤や界面活性剤を使用せずに繊維の表面に定着できるのは、繊維の表面上で親水性物質が2次凝集を起こしているためと考えられる。

また、上述の方法において、親水性物質に酸化チタンを選択し、その繊維の表面に400nm以下の波長の紫外線を照射すると、繊維表面を親水化できる。これは、酸化チタンが光触媒の作用を発揮するからである。繊維の表面が親水化さ

れると、電池セパレータは、その電解液保持性が高くなり、多孔質層が剥離した後も電解液保持性を維持できる。この紫外線照射は、多孔質層が形成される前に行われることが好ましい。すなわち、繊維の表面に酸化チタンの粒子を散在させ紫外線照射し、その後で多孔質層を形成させる。多孔質層が形成される前に繊維  
5 の表面を親水化することで、より多くの部分を親水化でき、多孔質層を強力に定着させることができる。

酸化チタンは、光触媒作用により、有機系付着物を分解除去することもできる。したがって、酸化チタンを含む多孔質層を具えた電池セパレータは、紫外線照射されることにより、その表面に付着した有機物を除去でき、電解液保持性を容易  
10 に回復させることができる。

上述の特性を備えた電池セパレータを使用するアルカリ2次電池は、電解液保持性が向上し、セパレータ内の電解液の枯渇を防ぐことができる。また、内部抵抗の上昇を押さえることができ、充放電によるサイクル寿命が長く、高率充放電特性（大電流で充放電した場合の電池容量特性）や高温充放電特性がよい。

15 特に、酸化チタンもしくは酸化ジルコニウムの微粒子からなる多孔質層を具えるセパレータを用いた2次電池は、高率充放電特性が極めてよい。その理由は明確ではないが、以下のように考えられる。酸化チタンもしくは酸化ジルコニウムは無機酸化物であることから、大電流を流すような高負荷が掛かる状況においても酸化分解されることがなく、親水性を保つことができる。また、アルカリ電解  
20 液中においてこれらの酸化物は、表面（電解液との界面）がマイナスに帯電し、その値も大きい。このため、アルカリ電解液のイオン解離度が大きくなり、その結果イオン伝導度が大きくなるためであると考えられる。

酸化チタンもしくは酸化ジルコニウムからなる多孔質層を具えるセパレータを用いた2次電池は、大電流を必要とする用途や高温で使用する場合、例えば電動  
25 工具や電気自動車などにおいて、その特性を効果的に発揮できる。

以下、実施例および比較例により、本発明をさらに具体的に説明する。

まず、電池セパレータの特性を評価するため、その評価項目の定義および測定方法を以下に示す。

(平均繊維径)

走査型電子顕微鏡を用いて繊維を1,000倍で写真撮影し、その写真における任意の100本の繊維径を測り、単純平均した値である。なお、単位は $\mu\text{m}$ である。

(目付)

1  $\text{m}^2$  当たりの電池セパレータの重量であり、単位は  $\text{g}/\text{m}^2$  である。なお、電池セパレータを任意に0.1  $\text{m}^2$  サンプルングして、測定値を10倍することにより1  $\text{m}^2$  に換算した。

(セパレータ厚さ)

電池セパレータの任意の5箇所をマイクロメーターで測定し、その値を単純平均したものである。なお、単位は $\mu\text{m}$ である。

(充填率)

不織布の目付と厚さから算出される見掛け密度 $\rho$ を繊維の密度 $\rho_0$ で割った値の百分率である。

すなわち、充填率 =  $\{\rho / \rho_0\} \times 100$  である。

この値が高いほど、電池セパレータは、繊維の占める割合が高くなり、空孔が少なくなることを示している。

20 (付着率)

電池セパレータに付着する酸化チタンもしくは酸化ジルコニウム（以下、酸化物と称する）の重量 $w$ を、電池セパレータの重量で割った値の百分率である。

すなわち、付着率 =  $\{( \text{酸化物重量 } w ) / ( \text{電池セパレータ重量} )\} \times 100$  である。なお、電池セパレータを任意に0.1  $\text{m}^2$  サンプルングし測定した。

25 (多孔質層の厚さ)

電池セパレータを100  $\text{kg}/\text{cm}^2$  の圧力で圧縮し、繊維から部分的に多孔質層を

剥離させた。走査型電子顕微鏡を用いて、剥離した多孔質層の断面を見て、その厚さを計測した。なお、単位は $\mu\text{m}$ である。

(脱落率)

- 電池セパレータを任意にサンプリングして重量 $a_1$ を測定し、これを常温水の
- 5 入ったビーカーに浸し、超音波洗浄槽（柴田科学製SU-2T）に10分間入れた。その後、この電池セパレータを取り出し、乾燥させ重量 $a_2$ を測定した。このときの重量差すなわち $(a_1 - a_2)$ を、酸化物重量 $w$ で割った値の百分率が脱落率である。

すなわち、脱落率 $= \{ (a_1 - a_2) / w \} \times 100$ である。

- 10 この値が低いほど、多孔質層が繊維の表面に強固に定着しており、電池セパレータの耐久性が高いことを示している。

(比表面積)

B. E. T理論に基づく低温ガス吸着法を基本としたBET比表面積測定装置（カンタソープ QS-17 QUANTASORB社製）を用いて測定した。

- 15 なお、吸着ガスには、クリプトンガスを使用した。単位は、 $\text{g}/\text{m}^2$ である。

(通気度低下率)

フラジール型試験器を用いてJIS L 1096にしたがい、電池セパレータの通気度 $b_1$ と不織布の通気度 $b_2$ とを測定し、その差 $(b_2 - b_1)$ を $b_2$ で割った値の百分率である。

- 20 すなわち、通気度低下率 $= \{ (b_2 - b_1) / b_2 \} \times 100$ である。

この値が小さいほど、多孔質層の形成による電池セパレータの目詰まりが少なく、電池セパレータのガス透過性が高いことを示している。

(自然保液率)

- 100×100mmの電池セパレータ（重量 $c_1$ ）を30重量%水酸化カリウム
- 25 KOH水溶液に3分間浸漬し、その後引き上げて室温で10分間釣り下げ放置し、電池セパレータの重量 $c_2$ を測定した。このときのKOH水溶液の残留量を $c_1$

で割った値の百分率が自然保液率である。

すなわち、自然保液率 =  $\{(c_2 - c_1) / c_1\} \times 100$  である。

この値が高いほど、電池セパレータの電解液保持性が高いことを示している。

(吸取り保液率)

- 5     70 × 70 mm の電池セパレータ (重量  $d_1$ ) を 30 重量% KOH 水溶液に 3 分間浸漬し、2 枚重ねの 5 A 濾紙の上にこの電池セパレータを置き、その上から 2 枚重ねの 5 A 濾紙を置いた。さらに、この上に 1 kg の加重板を置いて 1 分間放置し、電池セパレータの重量  $d_2$  を測定した。電池セパレータに残留する KOH 水溶液重量すなわち ( $d_2 - d_1$ ) を  $d_1$  で割った値の百分率が吸取り保液率である。
- 10    ある。

すなわち、吸取り保液率 =  $\{(d_2 - d_1) / d_1\} \times 100$  である。

この値が高いほど、電池セパレータの電解液保持性が高く、電極板の膨張収縮によっても電解液が吸い取られ難いことを示している。

[実施例 1]

- 15    まず、電池セパレータの骨格となる不織布を製造する。ポリプロピレンが芯部ポリマーでポリエチレンが鞘部ポリマーである 12  $\mu$ m 径の芯鞘複合繊維を用いて、抄紙法により薄い不織布を成形した。この薄い不織布を 2 枚重ねて表面温度 120℃ のカレンダーロールに通し、150  $\mu$ m の厚さに接着成形し、不織布を得た。
- 20    酸化チタン (Degussa 製: P-25、平均粒子径 21 nm、ただし 2 次凝集している) を 2-プロパノール中に混入し、ホモジナイザー (Omni 製) を用いて 6,000 ~ 9,000 rpm で 10 分間攪拌して、酸化チタン濃度 180 g/L の分散液 A を製造した。そして、この分散液 A における平均粒子径を、遠心沈降式粒度分布測定装置 (島津製作所製 SA-CP3) で測定した。その結果、
- 25    分散液 A における平均粒子径は 800 nm 程度であり、その粒度分布は 800 nm 以下が 50 ~ 60%、500 nm 以下が 30 ~ 40% であった。



上記分散液Aを、マイクロビーズミル(WAB社製)を用いてさらに微粉碎させた。このときの平均粒径は120nm程度であり、その粒度分布は1,000nm以下が90~95%、500nm以下が80~90%、200nm以下が70~80%であった。この分散液に、2-プロパノールをさらに加えて、酸化チタン濃度20g/Lの分散液Bを得た。この分散液Bをディッピング槽に入れ、その後30分以内に上記不織布をディッピングし、酸化チタンを繊維の表面に付着させた。そして、常温エアーを吹き付けて酸化チタンを繊維の表面に定着させ、電池セパレータを製造した。

以上の方法により製造された電池セパレータは、繊維の全表面を覆うように多孔質層が形成されていた。多孔質層の存在は、走査型電子顕微鏡を用いることにより、簡単に確認できる。なお、この電池セパレータの走査型電子顕微鏡写真の簡略図を、図1に示す。

この電池セパレータは、目付55g/m<sup>2</sup>、充填率40%、付着率5重量%、多孔質層の厚さ0.1μm、比表面積1.8m<sup>2</sup>/gであった。また、電池セパレータの性質は、脱落率0.9%、通気度低下率7%、自然保液率167%、吸取り保液率16%であった。

#### [実施例2] ~ [実施例6]

実施例1において、ディッピングの回数のみを変えて、電池セパレータを製造した。したがって、各実施例の電池セパレータは、ディッピングの回数に比例して付着率が高くなる。各実施例の電池セパレータを、下記表1に示す。

#### [実施例7] および [実施例8]

紫外線ランプ(NEC製ブラックライト20型)から40mmの位置に、実施例3および実施例5で得た電池セパレータを置き、40分間紫外線を照射した。実施例7および実施例8の電池セパレータを、下記表1に示す。

#### [実施例9]

実施例1の電池セパレータに、実施例7と同様の方法で紫外線を照射し、繊維

の表面を親水化させた後、さらに分散液Bでディッピングして、付着率22重量%の電池セパレータを得た。この電池セパレータを、下記表1に示す。

[実施例10]

実施例9の電池セパレータを用いて評価用の簡易密閉型電池を製造した。この  
5 電池の断面の簡略図を図6に示す。

電池の製造方法は以下の通りである。まず、導電材としてオキシ水酸化コバルトをコーティングした水酸化ニッケル粉末に増粘剤を少量添加してペースト状とした。このペーストを発泡ニッケルに充填し乾燥させた後、5,000kg/cm<sup>2</sup>でプレス成形し、正極32とした。また、導電補助剤としてNi粉末を加えたミッシュ  
10 メタル合金に、増粘剤を少量添加してペースト状にした。後は正極の場合と同様にして負極34を製造した。この正極、負極を3cm×4cmのサイズに切断し、試験用電極とした。

つぎに、この正負両電極32, 34の間に電池セパレータ33を1枚挟み込んだ。電解液として30重量%の苛性カリ水溶液1gを電池セパレータに添加した  
15 後、表面にNiメッキを施したSUS容器38, 39でこの両電極を挟み込んだ。負極は下部SUS容器39と、正極は上部SUS容器38およびNi板31とで導電を取り、上下SUS容器38, 39の間はテフロンパッキン35で絶縁した。これをボルト40で一定圧力に締め、簡易密閉型電池とした。この電池は、実際のアルカリ2次電池のセパレータの使用状況と近似している。また、負極容量は  
20 正極容量に対して約2倍とした。

この電池について定電流充放電装置を用いて充放電テストを行った。充電はどの場合も充電率0.25C(4時間で電池容量を満たすような電流値)で電池容量の120%まで充電した。放電は放電率を0.25C(4時間で容量を放出するような電流値)、0.5C(同2時間)、1.0C(同1時間)と変化させて放電  
25 した。放電容量は、電池電圧0.8Vで放電終了とした時の値を基準とした。ここで、充電率もしくは放電率とは、電池の容量を完全充電もしくは完全放電する

のに必要な時間 (h) の逆数であり、単位を C で表す。例えば、2 時間で電池の持つすべての容量を放電する場合は、0.5C である。

まず、製造した簡易密閉型電池を 0.25C で 10 サイクル充放電を行った。その結果、正極の利用率は、ほぼ 100% であり、評価可能な電池であることを  
5 確認した。そこで、放電率を 0.25C、0.5C、1.0C と変化させて高率放電における放電容量の維持率を求めた。0.25C の容量維持率を 100% とした時の 0.5C、1.0C の容量維持率を表 2 に示す。

〔比較例 1〕

実施例 1 と同様の方法で、目付 64 g/m<sup>2</sup>、厚さ 150 μm の不織布を製造した。  
10 この不織布に、界面活性剤を 0.7 重量% 付着させ、以下のスルホン化処理を行った。すなわち、濃度 15% の発煙硫酸を 40℃ に保った槽の中に不織布を 10 分間浸漬させ、続けて濃度が低い希硫酸に順次浸漬し、最後に水洗し 40℃ で乾燥させる。この電池セパレータを、下記表 1 に示す。

〔比較例 2〕

15 分散液 A に 2-プロパノールを加えさらに希釈し、酸化チタン濃度 20 g/L の分散液 C を製造した。実施例 1 と同様の方法で不織布を製造し、分散液 C でディッピングし加熱乾燥させ、酸化チタンを繊維の表面に定着させた。さらに、この不織布に、実施例 7 と同様の方法で紫外線照射を 40 分間行った。この電池セパレータを、下記表 1 に示す。なお、この電池セパレータを走査型電子顕微鏡を用  
20 いて観察したところ、酸化チタンが繊維の表面に偏在し、多孔質層が形成されていなかった。この走査型電子顕微鏡写真の簡略図を、図 4 に示す。

〔比較例 3〕

実施例 1 において、分散液 B を分散液 C に変えて、電池セパレータを製造した。この電池セパレータを走査型電子顕微鏡で観察したところ、多孔質層は形成され  
25 ていなかった。この電池セパレータを、下記表 1 に示す。

〔比較例 4〕

比較例１の電池セパレータを使い、実施例１０と同様の簡易密閉型電池を製造した。この電池に実施例１０と同様の試験を行い、高率充放電特性を評価した。この評価結果を実施例１０で行った０．２５Ｃ放電の容量を１００％とし、それに対する容量比で表２に示す。

表 1

	目付	セパレータ 厚さ	充填 率	付着 率	多孔質 層厚み	脱落 率	通気度 低下率	自然 保液率	吸取り 保液率
	g/m <sup>2</sup>	μ m	%	%	μ m	%	%	%	%
10	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----
実施例 1	5.5	150	40	5	0.1	0.9	7	167	16
実施例 2	5.8	151	42	7	0.3	1.5	13	171	27
実施例 3	6.1	155	43	13	0.7	3.6	22	175	28
実施例 4	6.4	157	45	17	0.9	2.7	25	181	29
15	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----
実施例 5	6.6	154	47	23	1.1	3.2	28	170	31
実施例 6	6.9	153	50	26	1.6	2.9	32	169	41
実施例 7	6.1	155	43	13	0.8	3.3	22	175	32
実施例 8	6.6	154	47	23	1.2	3.1	28	181	34
実施例 9	6.5	152	47	22	1.2	1.5	27	175	32
20	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----
比較例 1	6.4	150	47	—	—	—	—	132	12
比較例 2	5.3	151	46	5	—	13	21	140	12
比較例 3	5.3	150	39	5	—	14	21	0	0

表 2

=====			
	放電率	実施例 10	比較例 4
-----			
5	0. 2 5 c	1 0 0 %	9 7 %
	0. 5 c	9 2 %	7 9 %
	1. 0 c	8 3 %	6 8 %
=====			

10 実施例 1～6 は、同じ不織布と同じ分散液 B とを使用し、付着率だけを変化させたものである。この結果から付着率が増加するにしたいが、自然保液率はあまり変化しないが、吸取り保液率は増加することが判る。したがって、付着率の高い電池セパレータの方が、充放電時の極板の膨張収縮によっても電解液を吸い取られ難いことが判る。

15 比較例 1 は従来のスルホン化処理された電池セパレータであり、比較例 2 は特開平 9-59403 号の電池セパレータである。実施例 1～9 と比較例 1 および 2 とを比較することにより、本発明の電池セパレータは、電解液保持性が優れていることが判る。

また、実施例 1～9 は酸化チタンの脱落率が 3 % 程度であり、比較例 2, 3 と  
20 比べて非常に少ないことが判る。これは、酸化チタン微粒子が繊維全面を覆うように存在するので、繊維上で微粒子が 2 次凝集し、より強固に定着したためと考えられる。

実施例 1 と比較例 2, 3 とを比較することにより、酸化チタンの粒度が第 9 態様の範囲よりも大きくなると、繊維表面に多孔質層が形成され難くなることが判  
25 る。

実施例 1 と比較例 2, 3 とを比較することにより、付着率は同じでも多孔質層

が形成されることにより、通気度低下率が1/3程度になることが判る。これは、電池セパレータの空孔を酸化チタンの2次凝集粒子が塞いでしまうためと考えられる。

実施例3、5と実施例7、8とを比較することにより、紫外線を照射することにより、電池セパレータの吸取り保液率が高くなることが判る。これは、繊維の表面が親水化され、さらに酸化チタン微粒子表面に付着した有機溶剤が分解除去されたためと考えられる。

実施例8と実施例9とを比較することにより、繊維の表面を直接親水化させることで、脱落率を低下させられることが判る。実施例9は、多孔質層が形成された後に紫外線照射されるが、多孔質層の厚さが薄いので繊維表面を親水化できる。

実施例10と比較例4とを比較することにより、実施例9のセパレータを使用した電池の方が、従来品である比較例1のセパレータを使用した電池に比べて、放電率が高くなるほど容量維持率が高くなっていることが判る。このように多孔質層を有するセパレータを使用した電池は極めて高率充放電特性がよく、大電流を必要とする用途には特に適している。

#### 産業上の利用可能性

本発明の第1態様の電池セパレータによれば、繊維の表面が、電解液を保持する多孔質層を具えるので、電池セパレータの電解液保持性を高めることができる。

第2態様の電池セパレータによれば、第1態様の発明の効果に加えて、その比表面積が1~500m<sup>2</sup>/gであるので、電池セパレータの電解液保持性とガス透過性とを高い次元で両立させることができる。

第3態様の電池セパレータによれば、第1態様または第2態様の発明の効果に加えて、多孔質層が、酸化チタン、酸化ジルコニウムもしくはこれらの混合の微粒子からなるので、多孔質層を形成させ易く、また耐久性の高い電池セパレータを容易に製造することができる。

第4態様の電池セパレータによれば、第3態様の発明の効果に加えて、酸化チタンもしくは酸化ジルコニウムの微粒子の径が1～50nmであって、多孔質層の厚さが、繊維の径の1/4以下であり、かつ50nm以上であるので、多孔質層の耐強度と電解液保持性とが高い電池セパレータを製造することができる。

- 5 第5態様の電池セパレータによれば、第1態様～第4態様のいずれかに記載の発明の効果に加えて、多孔質層の重量率が4～50重量%であるので、電池セパレータのクッション性を落とすことなく電解液保持性を高めることができる。

- 第6態様の電池セパレータによれば、第1態様～第5態様のいずれかに記載の発明の効果に加えて、繊維がポリアミド繊維またはポリオレフィン系繊維である  
10 のので、容易に不織布を製造でき、多孔質層との相性のよい不織布を製造できる。

第7態様の電池セパレータによれば、第1態様～第6態様のいずれかに記載の発明の効果に加えて、繊維の平均径が1～20μmであるので、電解液保持性とガス透過性とのバランスの取れた電池セパレータを製造することができる。

- 第8態様の電池セパレータによれば、第1態様～第7態様のいずれかに記載の  
15 発明の効果に加えて、繊維の表面が親水性基を有するので、電池セパレータの電解液保持性をさらに高めることができる。また、この電池セパレータは、多孔質層が剥離した後も、高い電解液保持性を示すことができる。さらに、この多孔質層は、繊維表面上に強固に定着し、耐久性が高い。

- 第9態様の電池セパレータの製造方法によれば、1～50nm径の酸化物の微  
20 粒子と、その70%以上が10～800nm径である前記微粒子の2次凝集粒子とを溶質とし、水、有機溶剤もしくは水と有機溶剤との相溶液を溶媒とする濃度1～100g/Lの分散液を製造し、

繊維の表面に、この分散液を付着させ乾燥させることにより多孔質層を形成させるので、

- 25 酸化物が繊維の表面に均等に付着し、性能バランスのとれた電池セパレータを容易に製造することができる。

第10態様の電池セパレータの製造方法によれば、第9態様の発明の効果に加えて、酸化チタンを含む多孔質層を具えた電池セパレータに、波長が400nm以下である紫外線を照射するので、繊維の表面が親水性基を具えた電池セパレータを容易に製造することができる。また、多孔質層に付着した有機物を分解し洗浄効果を得ることもできる。

第11態様のアルカリ2次電池によれば、第1態様～第8態様のいずれかに記載の電池セパレータを使用するので、寿命が長く、充放電特性が極めてよい電池を得ることができる。



## 請求の範囲

1. 不織布を構成する繊維の表面が、電解液を保持する多孔質層を具えるアルカリ 2 次電池セパレータ。
- 5 2. その比表面積が、 $1 \sim 500 \text{ m}^2/\text{g}$  である請求の範囲第 1 項に記載のアルカリ 2 次電池セパレータ。
3. 該多孔質層は、酸化チタン、酸化ジルコニウムもしくはこれらの混合の微粒子からなる請求の範囲第 1 項または第 2 項に記載のアルカリ 2 次電池セパレータ。
- 10 4. 該酸化チタンもしくは酸化ジルコニウムの微粒子の径が  $1 \sim 50 \text{ nm}$  であって、  
多孔質層の厚さは、 $50 \text{ nm}$  以上であり、不織布を構成する繊維の径の  $1/4$  以下である請求の範囲第 3 項に記載のアルカリ 2 次電池セパレータ。
5. 該多孔質層は、その重量率が  $4 \sim 50$  重量%である請求の範囲第 1 ～ 4 項  
15 のいずれかに記載のアルカリ 2 次電池セパレータ。
6. 該繊維は、ポリアミド繊維またはポリオレフィン系繊維である請求の範囲第 1 ～ 5 項のいずれかに記載のアルカリ 2 次電池セパレータ。
7. 該繊維は、その平均径が  $1 \sim 20 \mu\text{m}$  である請求の範囲第 1 ～ 6 項のいずれかに記載のアルカリ 2 次電池セパレータ。
- 20 8. 該繊維の表面は、親水性基を有する請求の範囲第 1 ～ 7 項のいずれかに記載のアルカリ 2 次電池セパレータ。
9.  $1 \sim 50 \text{ nm}$  径の酸化チタンもしくは酸化ジルコニウムの微粒子と、その  $70\%$  以上が  $10 \sim 800 \text{ nm}$  径である前記微粒子の 2 次凝集粒子とを溶質とし、水、有機溶剤もしくは水と有機溶剤との相溶液を溶媒とする濃度  $1 \sim 100 \text{ g/L}$   
25 の分散液を製造し、  
不織布を構成する繊維の表面に、この分散液を付着させ乾燥させることにより

多孔質層を形成させるアルカリ 2 次電池セパレータの製造方法。

10. 多孔質層が酸化チタンを含む電池セパレータに、波長が 400 nm 以下である紫外線を照射する請求の範囲第 9 項に記載のアルカリ 2 次電池セパレータの製造方法。

- 5 11. 請求の範囲第 1 ～ 8 項のいずれかに記載の電池セパレータを用いたアルカリ 2 次電池。

## 補正書の請求の範囲

[1999年3月5日(05.03.99)国際事務局受理：出願当初の請求の範囲1は取り下げられた；出願当初の請求の範囲2，3，5，6，7，8及び11は補正された；他の請求の範囲は変更なし。(2頁)]

## 1. (削除)

- 5 2. (補正後) 不織布を構成する繊維の表面に電解液を保持する多孔質層を具え、かつ比表面積が $1 \sim 500 \text{ m}^2/\text{g}$ であるアルカリ2次電池セパレータ。

3. (補正後) 該多孔質層は、酸化チタン、酸化ジルコニウムもしくはこれらの混合の微粒子からなる請求の範囲第2項に記載のアルカリ2次電池セパレータ。

- 10 4. 該酸化チタンもしくは酸化ジルコニウムの微粒子の径が $1 \sim 50 \text{ nm}$ であって、

多孔質層の厚さは、 $50 \text{ nm}$ 以上であり、不織布を構成する繊維の径の $1/4$ 以下である請求の範囲第3項に記載のアルカリ2次電池セパレータ。

- 15 5. (補正後) 該多孔質層は、その重量率が $4 \sim 50$ 重量%である請求の範囲第2～4項のいずれかに記載のアルカリ2次電池セパレータ。

6. (補正後) 該繊維は、ポリアミド繊維またはポリオレフィン系繊維である請求の範囲第2～5項のいずれかに記載のアルカリ2次電池セパレータ。

7. (補正後) 該繊維は、その平均径が $1 \sim 20 \mu\text{m}$ である請求の範囲第2～6項のいずれかに記載のアルカリ2次電池セパレータ。

- 20 8. (補正後) 該繊維の表面は、親水性基を有する請求の範囲第2～7項のいずれかに記載のアルカリ2次電池セパレータ。

9.  $1 \sim 50 \text{ nm}$ 径の酸化チタンもしくは酸化ジルコニウムの微粒子と、その70%以上が $10 \sim 800 \text{ nm}$ 径である前記微粒子の2次凝集粒子とを溶質とし、水、有機溶剤もしくは水と有機溶剤との相溶液を溶媒とする濃度 $1 \sim 100 \text{ g/L}$ の分散液を製造し、
- 25

不織布を構成する繊維の表面に、この分散液を付着させ乾燥させることによ

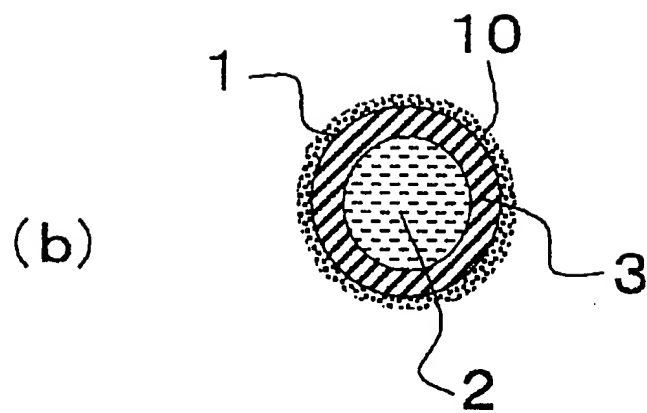
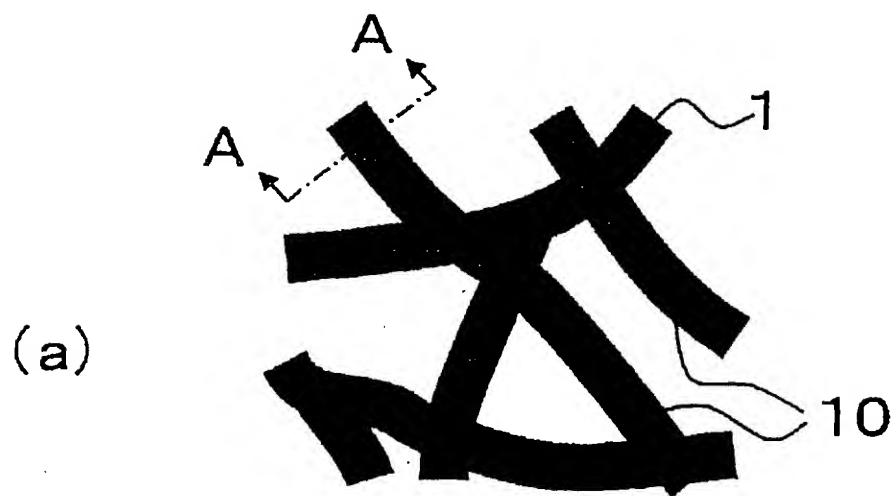
補正された用紙 (条約第19条)

り多孔質層を形成させるアルカリ 2 次電池セパレータの製造方法。

10. 多孔質層が酸化チタンを含む電池セパレータに、波長が 400 nm 以下である紫外線を照射する請求の範囲第 9 項に記載のアルカリ 2 次電池セパレータの製造方法。

- 5 11. (補正後) 請求の範囲第 2 ～ 8 項のいずれかに記載の電池セパレータを用いたアルカリ 2 次電池。

図 1



2/6

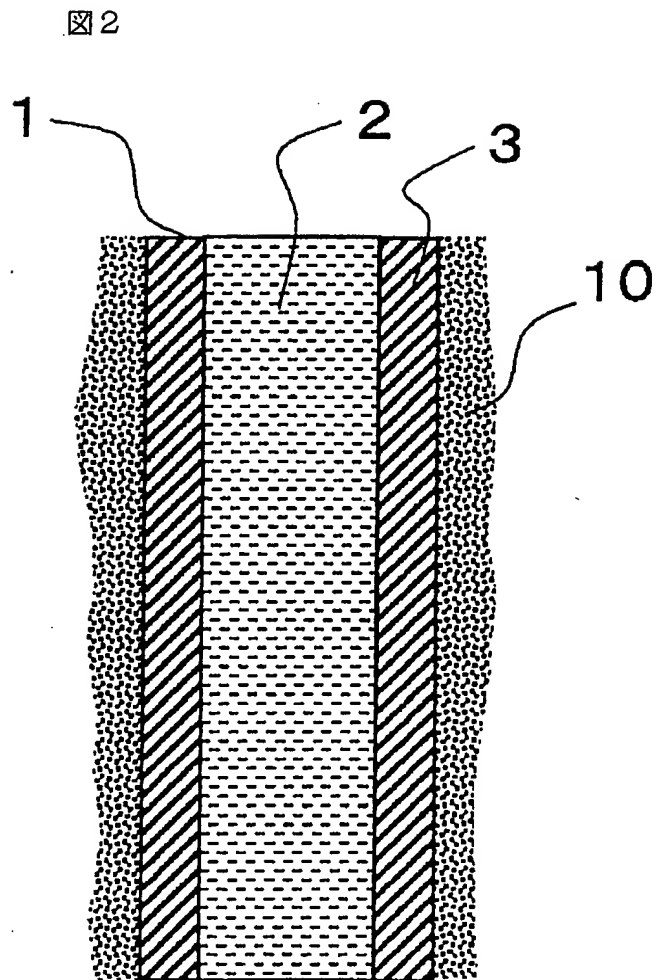


図 3

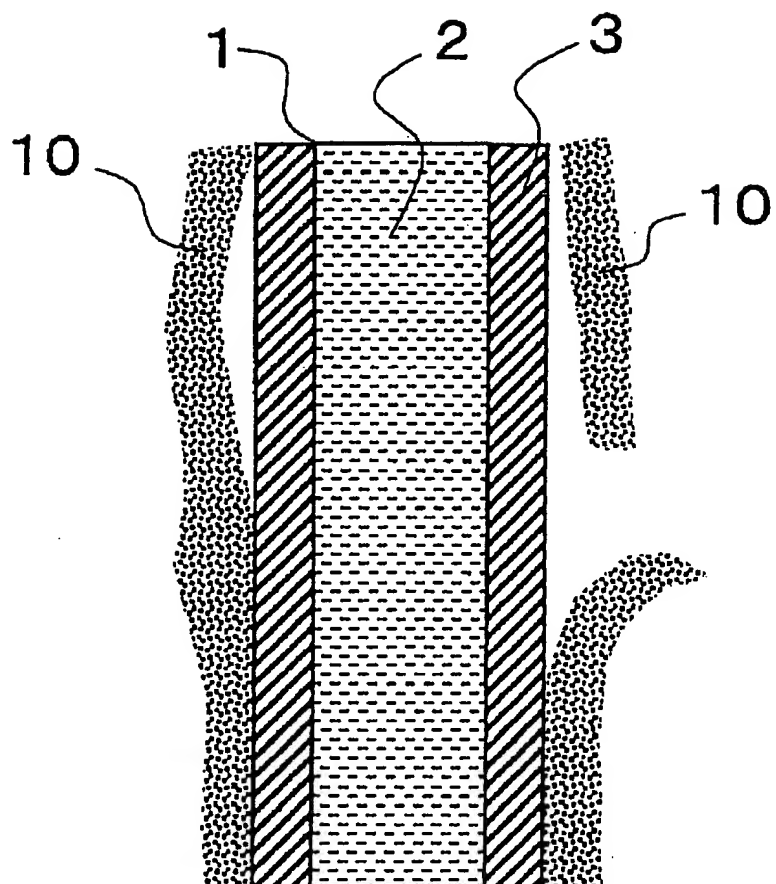


図4

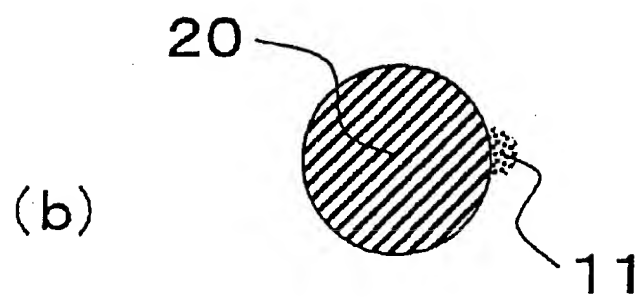
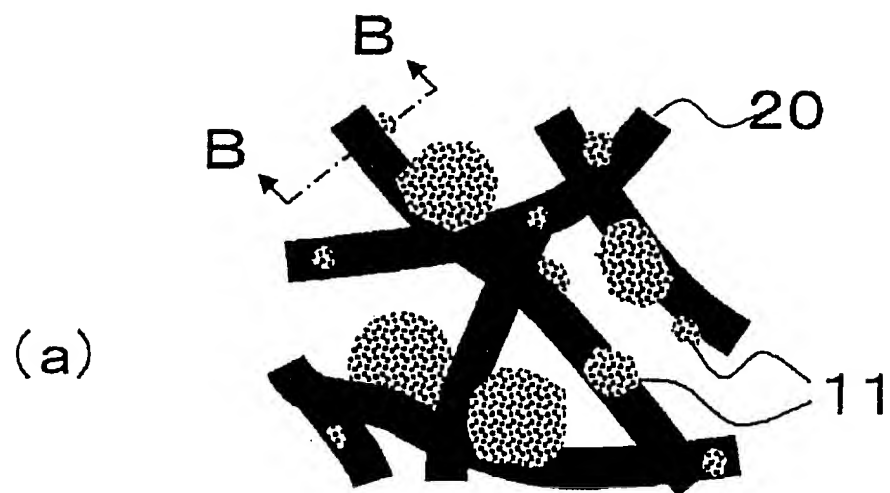




図5

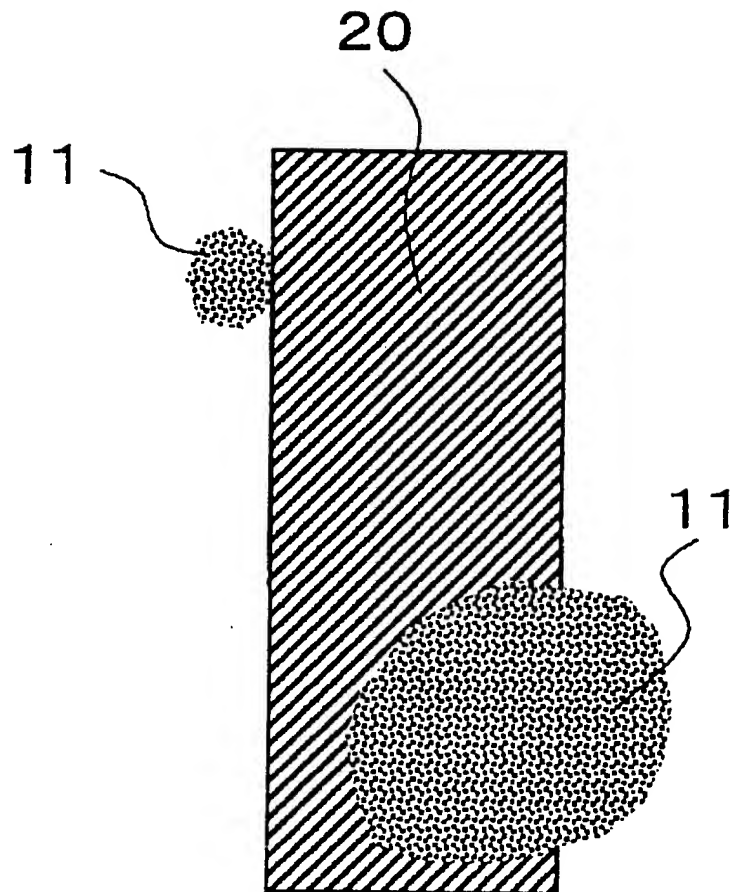
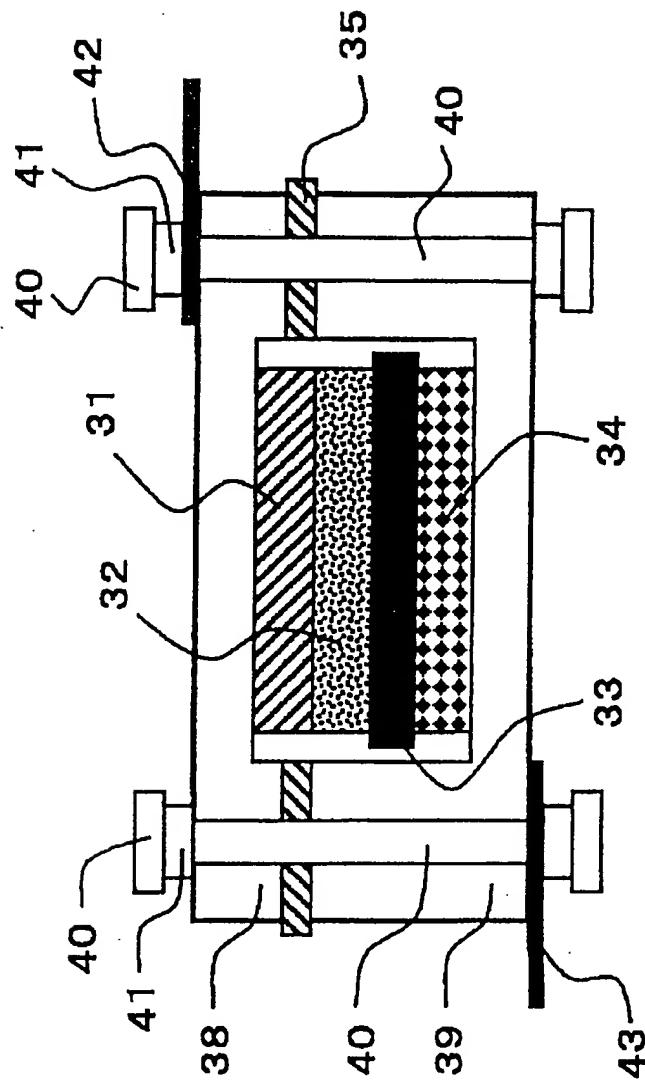


図 6




## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP98/04443

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER Int.C1 <sup>6</sup> H01M2/16, H01M2/18, H01M10/24		
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC		
B. FIELDS SEARCHED		
Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) Int.C1 <sup>6</sup> H01M2/16, H01M2/18, H01M10/24		
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched Jitsuyo Shinan Koho 1926-1996 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-1998 Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-1998 Jitsuyo Shinan Toroku Koho 1996-1998		
Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP, 3-55755, A (Hiroyuki Kanai), 11 March, 1991 (11. 03. 91), Page 1, lower left column, line 5 to lower right column, line 18 ; page 3, upper right column, lines 1 to 4, 8 to lower left column, line 3 (Family: none)	1, 2, 5-7, 11
A		3, 4, 8-10
A	JP, 62-51150, A (Shin-Kobe Electric Machinery Co., Ltd.), 5 March, 1987 (05. 03. 87), Page 1, lower left column, lines 5 to 12 ; page 2, upper left column, line 18 to upper right column, line 5 (Family: none)	1-11
A	JP, 5-17891, A (Eltech Systems Corp.), 26 January, 1993 (26. 01. 93), Page 2, column 1, lines 1 to 10 & WO, 8601841, A1 & JP, 62-500250, A & DE, 3576373, C	1-11
<input type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input type="checkbox"/> See patent family annex.		
* Special categories of cited documents: "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance "E" earlier document but published on or after the international filing date "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed	"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art "&" document member of the same patent family	
Date of the actual completion of the international search 14 December, 1998 (14. 12. 98)	Date of mailing of the international search report 22 December, 1998 (22. 12. 98)	
Name and mailing address of the ISA/ Japanese Patent Office	Authorized officer	
Facsimile No.	Telephone No.	

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC)) Int. Cl. <sup>8</sup> H01M2/16 H01M2/18 H01M10/24		
B. 調査を行った分野 調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC)) Int. Cl. <sup>8</sup> H01M2/16 H01M2/18 H01M10/24		
最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの 日本国実用新案公報 1926-1996年 日本国公開実用新案公報 1971-1998年 日本国登録実用新案公報 1994-1998年 日本国実用新案登録公報 1996-1998年		
国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)		
C. 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X	JP, 3-55755, A (金井宏之), 11, 3月, 1991 (11.03.91), 第1頁、左下欄、第5行-右下欄、第18 行、及び、第3頁、右上欄、第1-4行、及び、第8行-左下欄、 第3行 (ファミリーなし)	1, 2, 5- 7, 11
A		3, 4, 8- 10
A	JP, 62-51150, A (新神戸電機株式会社), 5, 3月, 1987 (05.03.87), 第1頁、左下欄、第5-12行、 及び、第2頁、左上欄、第18行-右上欄、第5行 (ファミリーなし)	1-11
<input checked="" type="checkbox"/> C欄の続きにも文献が列挙されている。 <input type="checkbox"/> パテントファミリーに関する別紙を参照。		
* 引用文献のカテゴリー 「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの 「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの 「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す) 「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献 「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願		
の日の後に公表された文献 「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの 「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの 「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの 「&」 同一パテントファミリー文献		
国際調査を完了した日 14.12.98	国際調査報告の発送日 22.12.98	
国際調査機関の名称及びあて先 日本国特許庁 (ISA/JP) 郵便番号100-8915 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号	特許庁審査官 (権限のある職員) 青木 千歌  電話番号 03-3581-1101 内線 3435	

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
A	J P, 5-17891, A (エルテック・システムズ・コーポレーション), 26, 1月, 93 (26. 01. 93), 第2頁、第1欄、第1-10行&WO, 8601841, A1&J P, 62-500250, A&DE, 3576373, C	1-11